

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-311176

(43) Date of publication of application : 15.12.1989

(51) Int.CI. C09C 1/64
// C09C 1/36

(21) Application number : 01-095459

(71) Applicant : BASF AG

(22) Date of filing : 17.04.1989

(72) Inventor : OSTERTAG WERNER
MRONGA NORBERT

(30) Priority

Priority number : 88 3813335 Priority date : 21.04.1988 Priority country : DE

(54) ALUMINUM PIGMENT COATED WITH METALLIC OXIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an aluminum pigment for automobile that is formed by coating a small thin base plate of aluminum with titan dioxide, and in which absorption by the coat does not reduce hue luminance of interference color.

CONSTITUTION: The aluminum pigment is produced by supplying steam at more than 100° C and TiCl₂ vapor of less than 5vol% (for others in gas or vapor) to a fluidized bed which is made of small thin plate-type aluminum held by inert carrier gas, and providing ammonia treatment at preferably 400–900° C. The pigments are used to color lacquer, synthetic resin, printing ink, ceramic products, glass, or cosmetics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

USPS EXPRESS MAIL

[Patent number]

EV 511 024 032 US

[Date of registration]

SEPTEMBER 30 2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪公開特許公報(A) 平1-311176

⑤Int.Cl. ⁴ C 09 C // C 09 C	1/64 1/36	識別記号 P-B-L PAT	厅内整理番号 7038-4J 7038-4J	⑥公開 平成1年(1989)12月15日 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)
--	--------------	----------------------	------------------------------	--

⑦発明の名称 金属酸化物被覆アルミニウムピグメント
 ⑧特 願 平1-95459
 ⑨出 願 平1(1989)4月17日
 優先権主張 ⑩1988年4月21日⑪西ドイツ(DE)⑫P 3813335.0
 ⑬発 明 者 ヴエルナー、オステル
 ターク ドイツ連邦共和国、6718、グリューンシュタット、オーベ
 ノルベルト、ムロンガ ドイツ連邦共和国、6915、ドセンハイム、リングシュトラ
 ーセ、2
 ⑭出 願 人 ピーエーエスエフ ア
 クチエンゲゼルシャフ
 ト ドイツ連邦共和国、6700、ルードウイツヒスハーフエン、
 カール・ボッシュ・ストラーゼ、38
 ⑮代 理 人 弁理士 田代 義治

明細書

1. 発明の名称

金属酸化物被覆アルミニウムピグメント

2. 特許請求の範囲

(1) 小薄板状アルミニウムから成る基板体とニセ
 化チタンから成る被覆層とから構成される金属性光
 沢反射ピグメント。

(2) 請求項(1)による反射ピグメントであって、被
 覆層が4より少ないと成るチタン酸化物を有する追加的
 チタン酸化物及び/成はチタンニトリド及び/成
 はチタンオキシニトリドを含有することを特徴と
 する反射ピグメント。

(3) 請求項(1)成は(2)による反射ピグメントであ
 って、これが他の金属酸化物から成る追加的被覆層を
 有することを特徴とする反射ピグメント。.

(4) 請求項(1)による反射ピグメントを製造する方
 法であって、TiCl₄蒸気を、不活性气体で保持され
 る小薄板状アルミニウムから成る流動床に、100℃以上
 の温度で水蒸気と共に給送し、この際TiCl₄蒸気の容
 量が流動床に給送されるガス及び
 蒸気中の他のものの容積に対して5容積%を上回
 らないようにすることを特徴とする方法。

及び蒸気中の他のものの容積に対して5容積%を
 上回らないようにすることを特徴とする方法。

①請求項(1)による反射ピグメントの製造方法であ
 って、TiCl₄蒸気を、不活性气体で保持され
 る小薄板状アルミニウムから成る流動床に、
 100℃以上の温度で水蒸気と共に給送し、この際
 TiCl₄蒸気の容積が流動床に給送されるガス及び
 蒸気中の他のものの容積に対して5容積%を上回
 らないようにし、次いで400乃至800℃の温度にお
 いて還元ガス、ことにアンモニアによる処理に附
 することを特徴とする方法。

②請求項(1)乃至(4)の何れか1項による反射ピグ
 メントをラッカー、合成樹脂、印刷インキ、セラ
 ミック製品、ガラス及び化粧品の着色に使用する
 方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はチタン酸化物で被覆されたアルミニウ
 ムピグメント、その製法及び用途に関するもので
 ある。このような金属性光沢をもたらす反射性ビ

グメントは、いわゆるエフェクトピグメントの類に属する。エフェクトピグメントは小荷板状のピグメントであって、これを適当に使用するとき、その光学的印象は角度に依存する。エフェクトピグメントは自動車用基礎塗装、合成樹脂、塑性化粧品、印刷、セラミックなどに使用される。

本発明ピグメントにおいて、金属的干渉反射性ピグメント、すなわち被覆の反射性を示す基板体と干渉色をもたらす被覆とから成るピグメントが特に問題となる。

(従来技術)

現在公知の金属的干渉反射性ピグメントの種類は少ない。

これには古くから公知の鋼及び真鍮ピグメントが含まれ、これはその表面の酸化を制御して一定の焼きなまし色に調整するものである。このような鋼及び真鍮ピグメント表面に形成される干渉性被覆は、素材的には常に各金属基板体の酸化物から成る。

ヨーロッパ特許出願公開33457号公報には、以

メントは色相輝度が低い。例えば被覆厚さに応じて青い干渉色を有する Fe_2O_3 被覆ビグメントは高い灰褐色を呈する。この場合青い干渉色と赤い吸収色の協同作用が色相輝度の低減をもたらす。

これまでに公知の金属性干渉反射ピグメントはすべて、酸化物被覆の多色性のために色相輝度を図る領域を有するので、それぞれの被覆の干渉色の色相輝度がその吸収色により阻害されることなく、被覆厚さを変えることのできる金属性干渉反射ピグメントを開発することが、ピグメント担当者にとって極めて同心の高いことであるのは明白である。

そこで本発明の目的乃至課題は、非吸収性の、干渉性被覆を有する金属性基板体から成る金属性干渉反射ピグメントを開発することである。このピグメントは少なくとも、場合により起こり得る被覆による吸収が干渉色の色相輝度を阻害しないものでなければならない。

(発明の要約)

しかるにこの課題乃至目的は、小荷板状アルミ

基板体上に Fe_2O_3 被覆を施した金属性干渉反射ピグメントが記載されている。この場合には干渉性被覆は金属基板体の酸化物ではない。このピグメントは加熱該荷板から成る旋動床中に鉛ペンチカルボニルを制御燃焼することにより製造され、 Fe_2O_3 被覆の厚さにより、黄色、緑色、赤色乃至紫色の干渉色をもたらす。

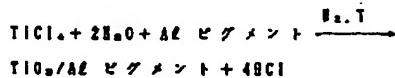
現在公知の金属性干渉反射ピグメントは、何れの場合にも酸化物表面被覆が有色である。しかしながら、このことはこれらピグメントの色相が單に干渉のみならず、さらに吸収にも基づくことを意味する。これは常に吸収色及び干渉色の協同作用に基づく。

このことは色相の明るさ或は輝度については有利であるが、また不利な点もある。このようなピグメントの場合に、酸化物被覆の厚さに依存する干渉色がその吸収色に近接するときに最高の色相輝度が図られる。例えば赤色の Fe_2O_3 被覆ビグメント(赤干涉+赤吸収)は色相輝度が極めて高い。干渉色が吸収色から遠く離れているピグ

ニウムピグメントにテタン酸化物から成るフィルム状被覆を粗々の厚さに形成することにより簡単に解決されることが見出されるに至った。このテタン酸化物で被覆されたアルミニウムピグメントは、さらにクロム(III)オキシドヒドラート(緑青色スペクトル領域において阻害なし)或は Fe_2O_3 (黄赤色スペクトル領域において阻害なし)で追加的に被覆されることができる。

(発明の構成)

本発明によるアルミニウムピグメントは、化学的蒸着(CVD)法により製造される。この場合、加熱アル粉末旋動床中に Al 蒸気と共に僅少割合の $TiCl_4$ 蒸気を給送して反応させる。極めて簡単な平衡式は以下の通りである。



これにより干渉色を示す金属光沢ピグメントが単純よく製造される。

該基板体としては、 Al シートから押抜かれた小

薄板成は公知のアトマイザー法成は粉砕法で製造される粒ビグメントが使用される。好みの粉末粒度は小薄板の平均径として10乃至120μmの範囲である。粒ビグメントの比表面面積(BET)は0.5乃至5.0/gである。

小薄板の表面は油脂その他の付着物が存在してはならない。市販品を使用することができる。

小薄板状粒ビグメントのTiO₂被覆は、加熱可能な金属成はガラス製流動床反応装置に乾燥ビグメントを充填し、安全上の見地から最大限5容積%の酸素を添加した不活性流動ガスで流動床を形成することにより行われる。微細粉の排出用に流動床反応装置頂部にフィルターを設けるのが好ましい。

整体加熱成は幅射熱により流動体を100乃至400℃に加熱する。反応温度としては180乃至250℃の温度範囲がことに有利であることが実証されている。蓄電気荷電を防止するため、加熱処理の間水蒸気を流動床に給送する。これは流動ガス成はその一部分に加熱した水を供給してH₂O蒸気を生成

青色、緑、青黄色を呈する。気相における結晶成(化学的蓄着)はバッチ法で行うのが好ましい。所望の干渉色を呈するに至った場合にはTiCl₄の給送を中止し、流動床を冷却し、処理を終結する。反応の間に形成されるHClは蒸気状態で反応器から脱気され、同時に排出され得る。

上記の方法により製造された干渉反射ビグメントの特徴は、極めて均質で著しく均質なTiO₂被覆が結晶板体上に形成されていることである。被覆表面は平滑である。被覆自体は緻密な多結晶質TiO₂から構成されている。結晶学的方位配列は認められない。このビグメントは極めて高度の金属的光沢を示す。その色相は層の厚さに依存する。

上述した干渉ビグメントの色効果は種々の追加的手段により強化せしめられる。干渉色の色効果は、周知のように光のホワイトベースを低下させ成は減少させて強化せしめることができる。この強化はTiO₂の部分的減少により行われるが、これは在來のTiO₂のほかに、4より少ないのチタン酸化物を有するチタン酸化物、例えば暗色TiO₂成

させることにより場合よく行われ得る。水蒸気はまた流動床反応装置側方に設けられたノズルから流動床に給送されることもできる。流動床の好みの最終密度が達成されたとき、流動床側方のノズルからTiCl₄蒸気がさらに流動床に給送される。この場合、不活性担体ガス、例えばN₂に所望量のTiCl₄を担持蓄積させることが好ましい。

粒子表面に高品質の、すなわち均齊なフィルム状のTiO₂被覆を形成するために、TiCl₄は低濃度で流動床に給送することが重要である。これはそこに過剰量に存在する水蒸気と反応する。

実験の結果、流動床に導入されたその他のガス乃至蒸気の合計量に対し、TiCl₄蒸気は5容積%を超えてはならないことが判明した。

この場合、H₂O蒸気は常にTiCl₄ 1モルに対して2モル以上存在し、残りの気体合計量を含まれる。

反応の最終と共に小薄板には次第に厚さの増大するTiO₂被覆が形成される。TiO₂被覆粒ビグメントはまず暗青色を、次いで黄赤色、朱色、赤色、

は場合によりTiIIを形成するTiO₂被覆粒ビグメントにおけるTiO₂の部分的減少はH₂、CO、炭化水素成はことにアンモニアを使用し、400乃至800℃の温度で行うことができる。

温度400乃至600℃でアンモニアによる還元がとくに有効である。還元ガスの流動速度は0.5cm/secを下がらないようにする。なお還元ガスは乾燥していなければならぬ。還元は、処理されるべきビグメントを、例えば都留版を設けた回転筒乃至回転ドライム成は流動床反応装置中において、還元ガスと接触させることにより行うのが好ましい。処理時間は30乃至360分である。還元時間が長い程、被處理ビグメントは次第に暗色化し、次第に多くの部分がTiO₂成はTiII成はチタンオキシナトリドに還元される。

処理された干渉反射ビグメントのこの暗色化調節によりその干渉色は現に強化せしめられる。例えば淡青色の干渉色を有するTiO₂被覆粒ビグメントは800℃において1時間以上で処理することにより強い成は深い青色となる。

チタン酸化物で被覆されたアルミニウムピグメントは、さらに他の無機被覆層を形成することにより若干のスペクトル領域において輝度が強化される。そこで、例えば赤色ピグメントを厚さに因して適当な赤色酸化鉄(Fe₂O₃)で被覆するとその色の強さは強化される。また緑色ピグメントを適当な酸化クロム或はCr₂O₃で被覆することにより緑色となし得ることも見出された。このような材質的に追加的な無機質被覆層は、その外方領域における光学的活性のために段階的にのみ使用可能なTiO₂被覆が安定化され得る利点を有する。TiO₂/AL ピグメントのSiO₂、Al₂O₃或はZrO₂のような他の無機酸化物による追加的被覆も有利である。

追加的被覆は公知法により水性媒体中において相当する塩の溶液を加水分解し、次いでピグメントを洗浄し、乾燥することにより形成される。この被覆は気相においてさらに都合よく行われる。これは例えば旋動床においてTiO₂被覆上に直接的に造粒して行われ得るからである。TiO₂被覆と全

く同様に易燃性の珪藻及びアルミニウムの塩化物でSiO₂及びAl₂O₃の被覆成はSiO₂/AL₂O₃交互被覆が行われる。

また追加的酸化鉄被覆は、化学的蒸留法により行うのが有利である。この場合同様に旋動床反応装置において冷却することなく TiCl₄蒸気の代わりに鉄ベンタカルボニル蒸気が噴射給入される。この場合鉄ベンタカルボニルの量割合は旋動床に供給される他の気体の全量に対して5質量%を下限しないように計量される。Fe(CO)₅蒸気は旋動床において以下の式に示されるように150℃以上、ことに180乃至250℃の温度において旋動ガスに導入された窒素と反応せしめられる。



反応時間の経過に従って追加的Fe₂O₃被覆の厚さが制御される。TiO₂及びFe₂O₃の交互被覆層形成も可能である。

上述金属酸化物による追加的被覆において、干渉色の変化が認められない場合には、原則的に、形成された被覆の全体の厚さが変化せしめられるべきではない。

交互被覆されたピグメントの被覆層においてTiO₂及びFe₂O₃はX線写真で既往の相として確認される。ルーフトップテストにおいてFe₂O₃で被覆された強化チタン/アルミニウムピグメントは秀れた耐候空牢度を示し、従って屋外における使用可能性、例えば自動車塗料製造のための使用可能性が保証される。

本発明による反射性ピグメントはラッカーの着色のほかに、合成樹脂、印刷インキ、セラミック製品、ガラス及び化粧品の着色にも使用され得る。

以下の実施例により本発明を例示的にさらに詳細に説明する。

以下の実施例1乃至4においては以下の装置が使用された。

すなわち、下方に円錐状旋動ガス導入口を、上

方に窒素バルス流で操作される得るフィルターマントルを設けた、赤外線加熱式のガラス製旋動床反応装置であって、直徑60mm、高さ1000mm、3分の1の高さに2個の側方ノズルが形成されたものである。

記述されるガス量はすべて20℃、1.013バールで測定されたものである。

実施例1

旋動床反応装置に1.5g/gのBET表面積、60μmの平均粒径（粒子の90%が35乃至80μm）を有する市販アルミニウムピグメント300gを荷積する。600L/hの窒素及び100L/hの空気を下方円錐状導入口から吹込み、ピグメントを旋動化する。この空気流は50℃に加熱された水を循環する。赤外線加熱により旋動床内は182乃至228℃の温度に加熱される。この温度に達した後、TiCl₄で充満され、50℃に加熱された飽和場皆にチタンテトラクロリド蒸気を導入して導入される窒素流300L/hが導入ノズルを経て吹込まれる。このチタンテトラクロリドは空気流に導入される水蒸気と反応して

二酸化チタン及び塩化水素となる。透析される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状となってアルミニウム小窓板上に分離堆積する。12時間にわたり全部で400mLのTICl₄が流動床中に吸込まれるが、この間それぞれ50、100、150、170、180、210、230、250、270、290、310及び350mLのTICl₄給送後、それぞれ少量のピグメント試料が採取される。28.0質量%のチタンを含有するTiO₂被覆アルミニウムピグメントの吸光度は460 λ である。

本発明により製造されたピグメントの色を判定するため、21質量%の四形分含有ポリエステル混合ラッカー3.8gにそれぞれのピグメント試料0.4gを混入攪拌し、2分間レッド、デビル(Re Devil)で分散させる。スパイラルブレードでピグメント混入ラッカーを白磁カルトン上に並してフィルム(未乾燥厚さ80μm)を形成する。金属測定ヘッドGKIIIを具備するDATACOLORスペクトルフォトメータECSIIIを使用し、20°の角度差の視野角でCIELAB色相の測定を行う。色相の記録(L^a、a^b及びb^c)は標準光線D65において示される。このL^aは明るさ乃至輝度、a^bは赤色乃至緑色、b^cは青色乃至黄色に相当する。すべてのラッカーはアルミニウムピグメントによる周知の高い金属性の光沢を示す。これらはさらにアルミニウムピグメントに施された二酸化チタン被覆に対応して連續的な青、金、赤、紫及び緑のペストル様干渉色を示す。チタン含有量20質量%から干渉色は高い方の順序を占める。

実施例2

流動床反応装置に1.5m²/hのBET表面積、60μmの平均粒径(粒子の90%が35乃至90μm)を有する市販のアルミニウムピグメント200gを装填する。50°Cに加熱された水の導入により水蒸気を多量に含有する400L/hの空気を円錐形容器入口から吹込んでピグメントを流動化する。赤外線炉により流動床温度を210乃至220°Cに加熱する。この温度に到達後、TICl₄で充填され、50°Cに加熱された飽和導管においてチタンテトラクロリド蒸気を導向して導入される空気流400L/hが旋翼ノズルを経て吹

込まれる。このチタンテトラクロリドは空気流に導向される水蒸気と反応して二酸化チタン及び塩化水素となる。透析される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状となってアルミニウム小窓板上に分離堆積する。2.5時間にわたり全部で20mLのTICl₄が流動床中に吸込まれる。実施例1と同様にして採取したピグメント試料のラッカーは鮮青色の高い金属性光沢を示す。

実施例3

流動床反応装置に1.5m²/hのBET表面積、60μmの平均粒径(粒子の90%が35乃至90μm)を有する市販アルミニウムピグメント150gと、4.5m²/hのBET表面積、20μmの平均粒径(粒子の90%が8乃至35μm)を有する市販アルミニウムピグメントを装填する。150L/hの空気及び150L/hの空気を円錐形容器入口から吹込んでピグメントを流動化し均齊に分散させる。空気流は50°C加熱された水を導向する。赤外線炉により流動床温度を195乃至200°Cに加熱する。この温度で成膜後、あらかじ

め50°Cに加熱された水を導向する200L/hの空気流により反応装置を水蒸気で充満させ、流動ガス流にTICl₄を給送してTICl₄で充填され、50°Cに加熱された飽和導管においてチタンテトラクロリド蒸気を導向させる。透析される反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状でアルミニウム小窓板上に分離堆積する。12時間にわたり全部で270mLのTICl₄が流動床に吸込まれる。純度ピグメントは鮮青色の金属性光沢を示す。このピグメント製品はCIELAB色相L^a=167.1、a^b=2.2、b^c=7.6を示す。

TiO₂被覆に引続き、Fe(CO)₅で充填され、50°Cに加熱された飽和導管に導入して鉄ベンタカルボニル蒸気を導向せしめられた空気流200L/hを旋翼ノズルを経て吹込む。この鉄カルボニルは装置中の酸素と反応して鉄酸化物(Hゼーマタイト)及び二酸化炭素を形成する。透析された条件下において、形成されたFe₂O₃は自動的にフィルム状でTiO₂被覆アルミニウム小窓板上に分離堆積する。0.5時間にわたり全部で10mLのFe(CO)₅が吸込まれ

る。この処理ビグメント試料のラッカーフィルムは高輝度赤色の金属性光沢を有する。CIELAB色値 $L^* = 102.6$ 、 $a^* = 5.8$ 、 $b^* = 8.9$ 。

実施例4

旋動床反応装置に $1.5\text{g}/\text{L}$ の BET 表面積、 $60\mu\text{m}$ の平均粒径（粒子の 90% が 35 乃至 $90\mu\text{m}$ ）の市販アルミニウムビグメントと、 $4.5\text{g}/\text{L}$ の BET 表面積、 $20\mu\text{m}$ の平均粒径（粒子の 90% が 8 乃至 $35\mu\text{m}$ ）市販アルミニウムビグメントの混合物を装填する。 $150\text{L}/\text{h}$ の窒素と $180\text{L}/\text{h}$ の空気を下方の円錐状導入口から装置中に吹込んでビグメントを旋動化し均齊に分散させる。赤外線照射により旋動床温度を 195 乃至 200°C に加熱する。この程度達成後、あらかじめ 50°C に加熱した水を循環せしめた空調流 $200\text{L}/\text{h}$ により装置中に水蒸気を給送し、 TiCl_4 で充満され、 50°C に加熱された飽和導管において旋動ガス流にテタンテトラクロリド蒸気を循環させる。選択された反応条件下において、形成された二酸化チタンは自動的にフィルム状でアルミニウム小片板上に分離堆積する。7時間にわたり全

部で $130\text{g}/\text{L}$ の TiCl_4 が旋動床に吸込まれる。処理ビグメントは暗青色を見する。実施例1と同様に形成されたビグメント試料のラッカーフィルムは深青色の高い金属性光沢を示す。

実施例5

実施例4により製造された青色の干性ビグメント 25g を、 0.5cm 角のアルミニウム板を設けた $250\text{L}/\text{h}$ 組成の加熱可鉛石英回転窓体中に設置し、空素雰囲気中で回転下において 600°C に加熱する。次いで乾燥用ガスを $30\text{L}/\text{h}$ の量割合で 30 分間にわたり TiO_2 被覆ビグメント上に給送する。次いで空素流を 3 時間給送して冷却する。

この処理ビグメントは淡い赤色を帯びた強い青色を呈する。その固微細写真では、ビグメントは小球状形状を保持している。X線写真では TiO_2 乃至 TiO_3 (識別不能) が認められる。分析の結果 1 重量 % の Fe が含有されている。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY-SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.